

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-163165

(43)Date of publication of application : 15.07.1991

(51)Int.Cl.

C08L 77/06

C08K 5/09

C08K 7/02

(21)Application number : 01-247528

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 22.09.1989

(72)Inventor : SAKAI HIDENORI
ISHIWATARI KAZUO
IKEJIRI FUMITOSHI

(30)Priority

Priority number : 63238430
01225754Priority date : 22.09.1988
31.08.1989Priority country : JP
JP

(54) POLYAMIDE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a polyamide resin composition excellent in flow, mold release, heat resistance, rigidity, etc., and suppressed from markedly decreasing in a mol.wt. during molding by mixing an aromatic polyamide with a fibrous reinforcement and a specified carboxylic acid derivative.

CONSTITUTION: This polyamide resin composition comprises 100 pts.wt. aromatic polyamide comprising dicarboxylic acid component units comprising terephthalic acid component units and aromatic dicarboxylic acid component units other than terephthalic acid component units and/or 4-20C aliphatic dicarboxylic acid component units and diamine component units comprising aliphatic diamine component units and/or alicyclic diamine component units, 0-200 pts.wt. fibrous reinforcement and 0.01-5 pts.wt. at least one compound selected from the group consisting of salts of higher fatty acids with metals of groups I, II and III of the periodic table and derivatives of 26-32C aliphatic carboxylic acids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2763348号

(45)発行日 平成10年(1998) 6月11日

(24)登録日 平成10年(1998) 3月27日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 L 77/06

C 0 8 L 77/06

C 0 8 K 5/098

C 0 8 K 5/098

7/02

7/02

請求項の数2 (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平1-247528

(22)出願日 平成1年(1989) 9月22日

(65)公開番号 特開平3-163165

(43)公開日 平成3年(1991) 7月15日

審査請求日 平成8年(1996) 4月26日

(31)優先権主張番号 特願昭63-238430

(32)優先日 昭63(1988) 9月22日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平1-225754

(32)優先日 平1 (1989) 8月31日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(73)特許権者 999999999

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 酒井 英紀

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 石渡 和夫

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 池尻 文利

山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

審査官 佐藤 健史

(56)参考文献 特開 平2-127466 (J P, A)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリアミド樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) テレフタル酸成分単位と、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位および/または炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸成分単位とからなるジカルボン酸成分単位 (a)、

および、

脂肪族系ジアミン成分単位および/または脂環族系ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位 (b) からなる芳香族系ポリアミドと、

該芳香族系ポリアミド100重量部に対して、

(B) 繊維状補強剤;0~200重量部と、

(C) 炭素数26~32の脂肪族カルボン酸の誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物;0.01~5重量部とからなることを特徴とするポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 ジカルボン酸成分単位におけるテレフタル酸成分単位の含有率が40~100モル%の範囲内にあり、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位の含有率が0~60モル%の範囲内にあり、そして炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸成分単位の含有率が0~60モル%の範囲内にあることを特徴とする請求項第1項記載のポリアミド樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

発明の技術分野

本発明は、ポリアミド樹脂組成物に関し、さらに詳しくは、成形加工性等に優れた芳香族系ポリアミド樹脂組成物に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

ポリアミドは、その優れた物性バランスからエンジニアリングプラスチックとして自動車工業の分野、電気

工業の分野等の各種工業分野で広く使用されている。

これらのポリアミドのなかでも、芳香族系のポリアミド、たとえばテレフタル酸等の芳香族系ジカルボン酸と、ヘキサメチレンジアミン等の脂肪族系ジアミンとからなる芳香族系ポリアミドは、脂肪族系ポリアミドよりも融点が高く、しかも機械的物性等にも優れているので、幅広い分野において使用することが提案されている（特開昭59-53536号公報参照）。

また、このような芳香族系ポリアミドの耐熱性、剛性等をさらに改良するため、芳香族系ポリアミドにガラス繊維等の繊維を添加してなる芳香族系ポリアミド組成物も提案されている。

このような芳香族系ポリアミドあるいは芳香族系ポリアミド組成物は、高融点を有しており、しかも流動性が小さいため熱分解温度に近いような高温で成形加工しなければならず、しかも射出成形等によって成形加工を行なおうとすると、この芳香族ポリアミド組成物は激しい摩擦発熱を生ずるため、該芳香族ポリアミドは熱分解して分子量が低下して、優れた特性が損なわれてしまうという問題点があった。このため、成形加工に伴いとくに激しい摩擦発熱を伴う薄肉の成形品や複雑な形状の成形品を、芳香族系ポリアミド組成物の射出成形等により得ることは困難であった。

また、芳香族系ポリアミド組成物は、成形時に用いられる金型との離型性に劣るため、とくに薄肉成形品では離型時に破損され易いなどの問題点もあった。

さらには、芳香族系ポリアミド組成物は、流動性が小さいため、射出成形や押出成形の際に用いられる成形機のホッパーから成形機内に円滑に供給されず、この組成物の計量精度が不安定になり易く、射出成形等によって得られる各種成形品の品質が不均一になり易いなどの問題点もあった。

ところで、特開昭61-188457号公報には、薄肉成形品用のポリアミド樹脂組成物として、「ナイロン-46、ガラス繊維および滑剤からなり、ガラス繊維の配合量がナイロン-46、100重量部当り10〜80重量部であり、滑剤の配合量がナイロン-46とガラス繊維との合計100重量部当り0.001〜1重量部であることを特徴とする薄肉成形品用ポリアミド組成物」が記載されている。

また、特開昭61-188458号公報には、「ナイロン-46 100重量部とビスアミド類、ポリエチレングリコール、炭素数26〜32の脂肪族カルボン酸またはその誘導体の中から選ばれた滑剤0.01〜1.0重量部とからなることを特徴とする成形用ナイロン-46樹脂組成物」が記載されている。

そして、これらの公報には、高融点を有するナイロン-46の成形性が改良されて、成形による顕著な分子量低下が抑制されること等が記載されている。

さらに、これらの公報においては、このナイロン-46とはナイロン-46の他にナイロン-46と、ナイロン66/6

T、ナイロン66/6T/6I（T：テレフタル酸成分、I：イソフタル酸成分）などの共重合ポリアミド類との混合物および共重合物などを包含した概念である旨記載されている。

しかしながら、上記のような公報に記載されたポリアミド樹脂組成物では、主成分であるポリアミドはいずれも脂肪族系ポリアミドのナイロン-46であり、このような脂肪族系ポリアミドに多少の芳香族系ポリアミドを配合したとしても、得られるポリアミド樹脂組成物の耐熱性あるいは融点等はもとの脂肪族系ポリアミドと比べて余り向上しない。

このような芳香族系ポリアミド樹脂組成物と比較して、高融点を有し、成形温度が高く、熱変形温度も全く異なり、かつ分子構造も異なる前記芳香族系ポリアミドを主成分とする芳香族系ポリアミド組成物の成形性をどのようにすれば改良することができるのかについては、上記公報には記載されていない。

発明の目的

本発明は上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、流動性および金型離型性に優れ、しかも耐熱性、剛性等にも優れ、成形加工時における顕著な分子量の低下が抑制された芳香族系ポリアミド樹脂組成物を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係る芳香族系ポリアミド樹脂組成物は、

(A) テレフタル酸成分単位と、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位および／または炭素数4〜20の脂肪族ジカルボン酸成分単位とからなるジカルボン酸成分単位(a)、

および、

脂肪族系ジアミン成分単位および／または脂環族系ジアミン成分単位からなるジアミン成分単位(b)からなる芳香族系ポリアミドと、

該芳香族系ポリアミド100重量部に対して、

(B) 繊維状補強剤;0〜200重量部と、

(C) 炭素数26〜32の脂肪族カルボン酸の誘導体よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物;0.01〜5重量部とからなることを特徴としている。

本発明に係る芳香族系ポリアミド樹脂組成物は、上記のような成分から構成されているので、流動性および金型離型性に優れ、しかも耐熱性、剛性等にも優れている。したがってこの組成物を高温で成形加工しても、顕著な分子量の低下を生ずることは少ない。

発明の具体的説明

以下、本発明に係るポリアミド樹脂組成物について具体的に説明する。

本発明に係るポリアミド樹脂組成物には、後述するように、芳香族系ポリアミド(A)および繊維状補強剤

(B)に加えて、炭素数26〜32の脂肪族カルボン酸の誘導体の中から選ばれる少なくとも1種の化合物(C)が

含まれている。

このようなポリアミド樹脂組成物に含まれる芳香族系ポリアミド(A)は、たとえば下記のようなジカルボン酸成分単位(a)とジアミン成分単位(b)とからなっている。

すなわち、このジカルボン酸成分単位(a)は、

テレフタル酸成分単位のみからなっているもよく、

テレフタル酸成分単位とテレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位とからなっているもよく、

テレフタル酸成分単位と炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸単位とからなっているもよく、

さらに、テレフタル酸成分単位とテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位と炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸単位とからなっているもよい。

このようなテレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位としては、具体的には、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等から誘導される成分単位を挙げることができる。これらのテレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位のうちでは、イソフタル酸またはナフタレンジカルボン酸から誘導される成分単位が好ましく、とくにイソフタル酸成分単位が好ましい。

さらに、脂肪族ジカルボン酸成分単位は、炭素数4~20、好ましくは6~12の脂肪族ジカルボン酸から誘導される。このような脂肪族ジカルボン酸成分単位を誘導するために用いられる脂肪族ジカルボン酸の例としては、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ウンデカンジカルボン酸およびドデカンジカルボン酸を挙げることができる。これらの中でも、とくにアジピン酸が好ましい。

本発明において、ジカルボン酸成分単位(a)が、テレフタル酸成分単位とテレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位および/または炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸成分単位とからなっている場合には、テレフタル酸成分単位が40~100モル%の量で含有され、テレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位が0~60モル%の量で含有されていることが好ましい。また、炭素数4~20の脂肪族ジカルボン酸成分単位が0~60モル%の量で含有されていることが好ましい。

ジカルボン酸成分単位(a)として、テレフタル酸成分単位、テレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位および/または脂肪族ジカルボン酸成分単位がそれぞれ上記のような量で含有されていると、このようなジカルボン酸成分単位(a)と後述するようなジアミン成分単位(b)とからなる芳香族系ポリアミド

(A)を含む組成物から得られる成形体は、耐熱老化性や熱変形温度等の耐熱特性、引張強度、曲げ強度、耐摩耗性等の機械的特性、耐薬品性、耐水性等の物理的・化学

的特性に特に優れている。

しかし、本発明に係るポリアミド樹脂組成物の用途によっては、この組成物からなる成形体には、上記の諸特性の全てにわたり著しく優れていることが要求されず、求められる特性が緩やかな場合もある。

このような場合には、ジカルボン酸成分単位(a)として、テレフタル酸成分単位が40モル%未満の量で含有され、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位が60モル%を超える量で含有されていてもよい。

さらに極端な場合には、ジカルボン酸成分単位(a)として、テレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位のみからなっているもよい。

また、本発明においては、ジカルボン酸成分単位

(a)として、上記のようなテレフタル酸成分単位および/またはテレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位と共に、少量、たとえば、10モル%以下程度の量の多価カルボン酸成分単位が含まれていてもよい。このような多価カルボン酸成分単位としては、具体的には、トリメリット酸およびピロメリット酸等のような三塩基酸および多塩基酸を挙げることができる。

本発明において、芳香族系ポリアミド(A)を構成するジアミン成分単位(b)は、脂肪族系ジアミン成分単位のみからなっているもよく、脂肪族系ジアミン成分単位と脂環族系ジアミン成分単位とからなっているもよく、脂環族系ジアミン成分単位のみからなっているもよい。

このような脂肪族系ジアミン成分単位は、直鎖状のアルキレンジアミン成分単位であっても、分枝を有する鎖状のアルキレンジアミン成分単位であってもよい。このような脂肪族系ジアミン成分単位のうちでは、炭素数が4~25の直鎖状あるいは分枝を有する鎖状のアルキレンジアミン成分単位が好ましく、さらに好ましくは炭素数が6~18の直鎖状あるいは分枝を有する鎖状のアルキレンジアミン成分単位が望ましい。

このような脂肪族系ジアミン成分単位としては、具体的には、たとえば、

1,6-ジアミノヘキサン、
1,7-ジアミノヘプタン、
1,8-ジアミノオクタン、
1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、
1,11-ジアミノウンデカン、
1,12-ジアミノドデカン等の直鎖状アルキレンジアミンから誘導される成分単位；

および、

1,4-ジアミノ-1,1-ジメチルブタン、
1,4-ジアミノ-1-エチルブタン、
1,4-ジアミノ-1,2-ジメチルブタン、
1,4-ジアミノ-1,3-ジメチルブタン、
1,4-ジアミノ-1,4-ジメチルブタン、

1,4-ジアミノ-2,3-ジメチルブタン、
 1,2-ジアミノ-1-ブチルエタン、
 1,6-ジアミノ-2,5-ジメチルヘキサン、
 1,6-ジアミノ-2,4-ジメチルヘキサン、
 1,6-ジアミノ-3,3-ジメチルヘキサン、
 1,6-ジアミノ-2,2-ジメチルヘキサン、
 1,6-ジアミノ-2,2,4-トリメチルヘキサン、
 1,6-ジアミノ-2,4,4-トリメチルヘキサン、
 1,7-ジアミノ-2,3-ジメチルヘプタン、
 1,7-ジアミノ-2,4-ジメチルヘプタン、
 1,7-ジアミノ-2,5-ジメチルヘプタン、
 1,7-ジアミノ-2,2-ジメチルヘプタン、
 1,8-ジアミノ-1,3-ジメチルオクタン、
 1,8-ジアミノ-1,4-ジメチルオクタン、
 1,8-ジアミノ-2,4-ジメチルオクタン、
 1,8-ジアミノ-3,4-ジメチルオクタン、
 1,8-ジアミノ-4,5-ジメチルオクタン、
 1,8-ジアミノ-2,2-ジメチルオクタン、
 1,8-ジアミノ-3,3-ジメチルオクタン、
 1,8-ジアミノ-4,4-ジメチルオクタン、
 1,6-ジアミノ-2,4-ジメチルヘキサン、
 1,9-ジアミノ-5-メチルノナン等の分枝を有する鎖状のアルキレンジアミンから誘導される成分単位を挙げることができる。

このような直鎖状あるいは分枝を有する鎖状のアルキレンジアミン成分単位のうちでは、直鎖状のアルキレンジアミン成分単位が好ましく、とくに1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン等の直鎖状アルキレンジアミンのうちの1種あるいは2種以上の化合物から誘導される成分単位が好ましい。

脂環族ジアミン成分単位は、通常、炭素原子数が6～25程度であり、かつ少なくとも1個の脂環族炭化水素環を含むジアミンから誘導される成分単位である。

このような脂環族ジアミン成分単位としては、具体的には、たとえば、

1,3-ジアミノシクロヘキサン、
 1,4-ジアミノシクロヘキサン、
 1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、
 1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、
 イソホロンジアミン、
 ピペラジン、
 2,5-ジメチルピペラジン、
 ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、
 ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、
 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルプロパン、
 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、
 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-5,5'-ジメチル

ルジシクロヘキシルメタン、

4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチル-5,5'-ジメチルジシクロヘキシルプロパン、

α - α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-p-ジイソプロピルベンゼン、

α - α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-m-ジイソプロピルベンゼン、

α - α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1,4-シクロヘキサン、

α - α' -ビス(4-アミノシクロヘキシル)-1,3-シクロヘキサンなどの脂環族ジアミンから誘導される成分単位を挙げることができる。

これらの脂環族ジアミン成分単位のうちでは、ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタンが好ましく、特にビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノシクロヘキシル)メタン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン等の脂環族ジアミンから誘導される成分単位が好ましい。

ii

前記ジカルボン酸成分単位(a)が、テレフタル酸成分単位を主成分単位とする場合には、ジアミン成分単位(b)は、上記のような脂肪族系ジアミン成分単位であることが好ましい。

このように、ジカルボン酸成分単位(a)がテレフタル酸成分単位を主成分単位とし、ジアミン成分単位(b)が上記のような脂肪族系ジアミン成分単位である場合には、脂肪族系ジアミン成分単位の炭素数と、ジカルボン酸成分単位の構成成分単位のモル比との間には、次の関係が満たされることが好ましい。

すなわち、脂肪族系ジアミン成分単位が炭素数5～11の直鎖アルキレンジアミン成分の場合には、テレフタル酸成分単位は50～100モル%の量で含まれていることが好ましく、この場合、他のジカルボン酸成分単位の含有率は0～50モル%である。

そして、この場合、他のジカルボン酸成分単位は、前記テレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位であっても脂肪族ジカルボン酸成分単位であっても、さらに両者であってもよい。

さらに詳しくは、脂肪族系ジアミン成分単位が炭素数5～7の直鎖アルキレンジアミン成分単位である場合には、アルキレンジアミン成分単位のアルキレン鎖が短い場合には、テレフタル酸成分単位は50～85モル%の量で含まれていることが好ましく、この場合、他のジカルボン酸成分単位の含有率は15～50モル%である。そして、この場合、他のジカルボン酸成分単位は、前記テレフタル酸成分単位以外の芳香族ジカルボン酸成分単位であっても脂肪族ジカルボン酸成分単位であっても、さらに両者であってもよい。

したがって、この場合、テレフタル酸以外の芳香族ジ

カルボン酸成分単位の含有率は15～50モル%の範囲にあり、脂肪族ジカルボン酸成分単位の含有率は15～50モル%の範囲内にある。さらにジカルボン酸成分単位が両者である場合は15～50モル%の範囲内にある。

脂肪族系ジアミン成分単位が炭素数6～11、好ましくは6～10のアルキレンジアミン成分単位である場合には、アルキレン鎖が中間的な長さを有する場合には、ジカルボン酸成分単位には、テレフタル酸成分単位は50～100モル%の量で、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸成分単位は、0～50モル%の量で、脂肪族ジカルボン酸成分単位が0～50モル%の量で含まれていることが好ましい。

脂肪族系ジアミン成分単位が炭素数10～18のアルキレンジアミン成分単位である場合のように、アルキレン鎖が比較的長い場合には、ジカルボン酸成分単位には、テレフタル酸成分単位は75～100モル%の量で、テレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位は0～25モル%の量で、さらに脂肪族ジカルボン酸成分単位が0～25モル%の量で含まれていることが好ましい。

上記のように、脂肪族系ジアミン成分単位の炭素数に応じて、ジカルボン酸成分単位に含まれるテレフタル酸成分単位とテレフタル酸成分単位以外の芳香族系ジカルボン酸成分単位と、脂肪族ジカルボン酸成分単位とのモル比を選定すると、得られるポリアミド樹脂組成物は成形性に優れると共に、該組成物から耐熱老化性、熱変形温度等の耐熱特性および曲げ強度、耐摩耗性等の機械的特性に優れた成形体得られる。

本発明のポリアミド樹脂組成物に用いられる芳香族系ポリアミド(A)としては、温度30℃の濃硫酸中で測定した極限粘度 $[\eta]$ が、通常、0.5dl/g以上、好ましくは0.6dl/g以上、さらに好ましくは0.7～3.0dl/gの範囲内にあるものを使用する。

このような芳香族系ポリアミド(A)は、例えば、従来より公知の方法を利用して製造することができる。

たとえば、Polymer Reviews, 10, Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods (P.W.Morgan著)、Inter-science Publishers (1965)、あるいはMakromol. Chem., 47, 93-113 (1961)に記載されているように、前述した芳香族系ポリアミド(A)の構成成分単位を誘導し得る芳香族系ジカルボン酸のジ酸ハライドとジアミンとを溶液法にて重縮合させることによって芳香族系ポリアミド(A)を得ることができる。また、界面重合法によっても芳香族系ポリアミド(A)を得ることができる。

また、前記芳香族系ジカルボン酸成分単位に対応する芳香族系ジカルボン酸とジアミン成分単位に対応するジアミンまたはそのポリアミドの塩とを水等の溶媒の存在下または不存在下に、溶融法にて重縮合させることによって芳香族系ポリアミド(A)を得ることができる。

さらにまた、上記の溶液法などを利用することにより

オリゴマーを生成させた後、固相重合法によってさらに重縮合させて芳香族系ポリアミド(A)を得ることもできる。

なお、本発明で用いられる芳香族系ポリアミドを形成するジアミン成分単位は、上述のようなアルキレンジアミン成分の他に、芳香族系ジアミン成分単位を含んでも良く、このような芳香族系ジアミン成分単位としては、具体的には、たとえば、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン等の芳香族系ジアミンから誘導される成分単位を挙げることができる。これらの芳香族系ジアミンは単独で、または2種以上組合せて用いることができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物には、必要により、繊維状補強剤が含まれる。このように繊維状補強剤が含まれたポリアミド樹脂組成物は、耐熱性および剛性が特に優れている。このような繊維状補強剤としては、有機繊維およびガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、ウォラストナイト、セラミックス繊維、金属被覆ガラス繊維、金属炭化物繊維、金属繊維等の無機繊維が挙げられる。これらの繊維状補強剤のうちでは、耐熱性の点から無機繊維が好ましく、さらに好ましくはガラス繊維が補強効果に優れるので望ましい。

本発明では、上記のような無機繊維状補強剤の表面をシラン化合物、たとえばビニルトリエトキシシラン、2-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等で処理しておいてもよい。

本発明のポリアミド樹脂組成物には、炭素数26～32の脂肪族カルボン酸の誘導体の中から選ばれた少なくとも1種の化合物(C)が含まれている。

このような化合物(C)が含まれたポリアミド樹脂組成物は、成形加工性、たとえば溶融流動性、ホッパー食込み性および金型離型性等に優れていると共に、成形加工時にこの組成物が熱分解されることも極めて少ない。

従って、この化合物(C)を用いることにより、このポリアミド樹脂組成物を熱分解させることなく、容易に成形加工して薄肉成形品を得ることができる。

このような化合物(C)は、ポリアミド樹脂組成物を成形加工する際に滑剤として作用するであろうと推定される。

炭素数26～32の脂肪族カルボン酸の誘導体としては、具体的には、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸等のカルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、このエステルの部分ケン化物、あるいは上記カルボン酸の金属塩等が挙げられる。

このような炭素数26～32の脂肪族カルボン酸誘導体のうちでは、モンタン酸カルシウム、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸リチウム、モンタン酸ブチレングリコールエステル部分カルシウムケン化物が好ましい。

上記に例示したような炭素数26～32の脂肪族カルボン

酸の誘導体は、それぞれ単独で用いてもよく、また組合せて用いてもよい。

本発明のポリアミド樹脂組成物には、芳香族系ポリアミド (A) 100重量部に対して、繊維状補強剤 (B) は 0～200重量部、好ましくは 0～150重量部の量で含まれ、また炭素数 26～32 のカルボン酸の誘導体から選ばれた少なくとも 1 種の化合物 (C) は、芳香族系ポリアミド (A) 100重量部に対して 0.01～5 重量部、好ましくは 0.05～1 重量部の量で含まれている。

この繊維状補強剤 (B) を、200重量部を超える量で用いると、流動性が低下しすぎて成形が困難になる。

また、化合物 (C) を 0.01重量部未満の量で用いると、得られたポリアミド樹脂組成物の成形加工性が充分でなく、一方 5 重量部を超える量で用いると、得られたポリアミド樹脂組成物の機械的特性が低下してくる傾向がある。

上記のような芳香族系ポリアミド (A)、繊維状補強剤 (B) および炭素数 26～32 の脂肪族カルボン酸の誘導体の中から選ばれた少なくとも 1 種の化合物 (C) の三者の混合方法については特に制限はなく、公知のいずれの方法も採用することができる。

本発明のポリアミド樹脂組成物には、その組成物の特性を著しく低下させない限り、求められる特性に応じて他の添加剤、たとえば、耐熱安定剤、耐候安定剤、難燃剤、帯電防止剤、核剤、着色剤、発泡剤、充填剤等を配合することができる。

発明の効果

本発明に係る芳香族系ポリアミド樹脂組成物は、
(A) 特定の芳香族系ポリアミド; 100重量部に対して、
(B) 繊維状補強剤; 0～200重量部
(C) 炭素数 26～32 の脂肪族カルボン酸の誘導体の中から少なくとも 1 種の選ばれた化合物; 0.01～5 重量部を含んでいるので、流動性および金型離型性に優れ、しかも耐熱性、剛性等にも優れている。したがってこの組成物を高温で成形加工しても、顕著な分子量の低下を生ずることは少ない。

【実施例】

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1～5 および比較例～4

酸成分としてテレフタル酸 70 モル% およびイソフタル酸 30 モル%、ジアミン成分として 1,6-ジアミノヘキサン 100 モル% の組成を有する耐熱性ポリアミドを調製した。このポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ は、1.0 dl/g (濃硫酸、30℃)、DSC による融点は、325℃であった。以下、このポリアミドを PA-1 と記載することもある。

このポリアミド (PA-1) 100重量部に対して、第 1 表に示す種々の化合物を第 2 表に示す量で混合し、次いで、温度 330℃ に設定した径 30mm ϕ の一軸押出機を用いて、押出量 8kg/時間で溶融混練して、ペレット化した。

溶融混練時の押出機先端の樹脂圧力および得られたペレットの極限粘度 $[\eta]$ を第 2 表に示した。

次に、得られたペレットを、温度 340℃ に設定した射出成形機 (東芝機械 (株) 製: IS-50EP 型) を用いて成形し、金型離型性、溶融時の流動性を評価した。

結果を第 2 表に示した。

【測定方法】

金型離型性: 100mm×50mm×0.8mm の平板金型 (設定温度 120℃) を用い、成形品に変形がなく、良好に離型できたものを○、部分的に変形があったものを△、全体に変形が激しかったものを×とした。

溶融時の流動性: スパイラルフロー金型 (設定温度 70℃) を用い、流動距離でスパイラルフロー値を示した。この値が大きいものが成形時の溶融流動性が良好といえる。

吸水率: ASTM D570 に準じ、23℃ の水中に試料を浸漬して 24 時間後の重量増加量を測定した。

引張強度: ASTM D638 に準じて測定した。

吸水後の引張強度: 23℃ の水中に試料を 24 時間浸漬して吸水させた後の試料について上記と同様にして引張強度を測定した。

熱変形温度: ASTM D648 に準じ、負荷応力 18.6kg/cm² の条件で測定した。

比較例 5～6

実施例 1 において、ポリアミドとして、酸成分としてジアピン酸 100 モル%、アミン成分として、1,4-ジアミノブタン 100 モル% の組成を有するポリアミドを使用した。このポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ は、1.3 dl/g、DSC による融点は、292℃であった。以下このポリアミドを PA-2 と記載することもある。

押出機の温度を 300℃ に設定し、射出成形温度を 320℃ に設定した以外は実施例 1 と同様にしてポリアミド組成物を調製し、この組成物を使用して実施例 1 と同様にして試験を行った。

結果を第 2 表に示す。

第 1 表

略号	化合物	商品名	メーカー
L-1	ステアリン酸リチウム	S7000	堺化学(株)
L-5	モンタン酸カルシウム	WAX CAW2	ヘキステジヤパン(株)
L-6	モンタン酸ナトリウム	WAX NAW1	〃
L-7	モンタン酸リチウム	WAX LIW	〃
L-8	モンタン酸ブチレングリコールエステル の部分カルシウムケン化物	WAX OP	〃

略号	化合物	商品名	メーカー
L-9	エチレンビスステア リルアミド	アルフロ ーH50	日本油脂㈱
L-10	ポリエチレングリコ ール	PEG2000	和光純薬㈱

略号	化合物	商品名	メーカー
L-11	ポリエチレンワック ス	WAX PE190	ヘキストジ ャパン㈱

第 2 表

例	化合物	配合量 (重量部)	樹脂圧力 (kg/cm ²)	極限粘度 (dl/g)	金型離 型性	スパイラル フロー (cm)	吸水率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	吸水後の引張 強度(kg/cm ²)	熱変形温 度(℃)
実施例 1	L-5	0.3	81	0.96	○	66	0.3	1200	1090	141
同 2	L-6	0.3	80	0.95	○	67	0.4	1150	1090	139
同 3	L-7	0.3	82	0.95	○	66	0.3	1150	1080	140
同 4	L-8	0.3	80	0.96	○	68	0.3	1100	1070	141
同 5	L-8	1.0	65	0.96	○	75	0.3	1100	1060	140
比較例 1	なし	0.0	150	0.85	×	50	0.3	1100	1060	139
同 2	L-9	0.3	140	0.88	△	52	0.4	1150	1070	139
同 3	L-10	0.3	130	0.83	△	53	0.3	1150	1060	139
同 4	L-11	0.3	135	0.86	×	54	0.3	1100	1060	138
同 5	なし	0.0	125	1.20	×	45	2.5	820	620	215
同 6	L-1	0.3	85	1.18	○	60	2.6	810	610	213

実施例 6～10および比較例 7～9

ポリアミド (PA-1) 60重量部に対して、グラスファイバー (商品名:03MA486A、旭ファイバーグラス (株) 製、以下GFと略記する) 40重量部および種々の化合物を第3表に示す重量部数で混合し、温度330℃に設定した

径30mmφの二軸ペント付押出機にて、押出量20kg/時間で溶融混練してペレット化した。溶融混練時の押出機の消費電力を第3表に示した。
次に得られたペレットを実施例1と同じ条件で射出成形し、得られた成形体について、金型離型性および溶融時の流動性等の特性を評価した。

結果を第3表に示した。

比較例10～11

ポリアミド (PA-2) 70重量部、グラスファイバー (GF) 30重量部および第1表に示す化合物を用いて、押出機を300℃に設定し、射出成形温度を320℃に設定した以外は実施例1と同様に操作して組成物を調製した。

次いで、得られた組成物を用いて、実施例1と同様の条件で射出成形し、金型離型性および溶融時の流動性等の特性について評価した。

結果を第3表に示す。

第 3 表

例	化合物	配合量 (重量部)	消費電力 (W)	金型離 型性	スパイラル フロー(cm)	吸水率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	吸水後の引張 強度(kg/cm ²)	熱変形温 度(℃)
実施例 6	L-5	0.3	6800	○	52	0.2	2350	2040	295
同 7	L-6	0.3	6600	○	53	0.2	2250	2080	294
同 8	L-7	0.3	6600	○	53	0.2	2300	2050	296
同 9	L-8	0.3	6400	○	55	0.2	2250	2010	295
同 10	L-8	1.0	6000	○	60	0.2	2230	1980	296
比較例 7	なし	0.0	9000	×	40	0.2	2200	2000	294
同 8	L-9	0.3	8600	△	41	0.3	2200	2050	294
同 9	L-10	0.3	8400	△	42	0.2	2250	2030	293

例	化合物	配合量 (重量部)	消費電力 (W)	金型離 型性	スパイラル フロー(cm)	吸水率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	吸水後の引張 強度(kg/cm ²)	熱変形温 度(℃)
同 10	なし	0.0	8200	×	32	1.1	2000	1400	285
同 11	L-1	0.3	6800	○	45	1.2	1950	1350	283

実施例11～14および比較例12～15

酸成分としてテレフタル酸60モル%、およびアジピン酸40モル%ジアミン成分として1,6-ジアミノヘキサン100モル%の組成を有する耐熱性ポリアミドを調製した。このポリアミドの極限粘度 $[\eta]$ は1.1dl/g(濃硫酸、30℃)、DSCによる融点は325℃であった。以下このポリアミドをPA-3と記載することもある。

このポリアミド(PA-3)100重量部に対して第1表に示す種々の化合物を第4表に示す重量部で配合し、温

度330℃に設定した径30mmφの一軸押出機を用いて押出量8kg/時間で溶融混練してペレット化した。

溶融混練時の押出機先端の樹脂圧力および得られたペレットの極限粘度 $[\eta]$ を第4表に示す。

次いで、得られたペレットを用いて、実施例1と同様に金型離型性、溶融時の流動性、種々の成形品の物性を評価した。

結果を第4表に示す。

第 4 表

例	化合物	配合量 (重量部)	樹脂圧力 (kg/cm ²)	極限粘度 (dl/g)	金型離 型性	スパイラル フロー(cm)	吸水率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	吸水後の引張 強度(kg/cm ²)	熱変形温 度(℃)
実施例11	L-5	0.3	80	1.13	○	60	0.4	960	830	119
同 12	L-6	0.3	81	1.12	○	61	0.4	970	850	121
同 13	L-7	0.3	80	1.13	○	60	0.4	970	840	120
同 14	L-8	0.3	82	1.13	○	61	0.4	960	830	121
比較例12	なし	0.0	135	1.10	×	48	0.4	970	850	120
同 13	L-9	0.3	130	1.11	△	49	0.4	980	830	120
同 14	L-10	0.3	133	1.10	△	49	0.4	970	850	119
同 15	L-11	0.3	135	1.11	×	48	0.4	970	820	121

度

実施例15～18および比較例16～18

ポリアミド(PA-3)60重量部、グラスファイバー(GF)40重量部および種々の化合物を第5表に示す量で使用し、温度を330℃に設定された径30mmφの二軸ペント付押出機を用いて、押出量20kg/時間で溶融混練して

ペレット化した。

次に、得られたペレットを実施例1と同様の条件で射出成形し、金型離型性、溶融時の流動性および種々の成形体の物性を評価した。

結果を第5表に示す。

第 5 表

例	化合物	配合量 (重量部)	消費電力 (W)	金型離 型性	スパイラル フロー(cm)	吸水率 (%)	引張強度 (kg/cm ²)	吸水後の引張 強度(kg/cm ²)	熱変形温 度(℃)
実施例15	L-5	0.3	7000	○	47	0.2	2100	1900	302
同 16	L-6	0.3	7000	○	48	0.2	2150	1950	299
同 17	L-7	0.3	6800	○	49	0.2	2100	1900	300
同 18	L-8	0.3	6600	○	48	0.2	2100	1950	302
比較例16	なし	0.0	9000	×	40	0.2	2150	1900	301
同 17	L-9	0.3	8600	△	41	0.3	2100	1850	298
同 18	L-10	0.3	8400	△	42	0.2	2100	1900	299

フロントページの続き

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, DB名)

C08L 77/06

C08K 5/098, 7/02 - 7/14